

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-029726

(43)Date of publication of application : 29.01.2002

(51)Int.Cl.

C01B 33/02
C01B 33/03
// H01L 31/04

(21)Application number : 2001-136180

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 07.05.2001

(72)Inventor : WAKAMATSU SATOSHI

(30)Priority

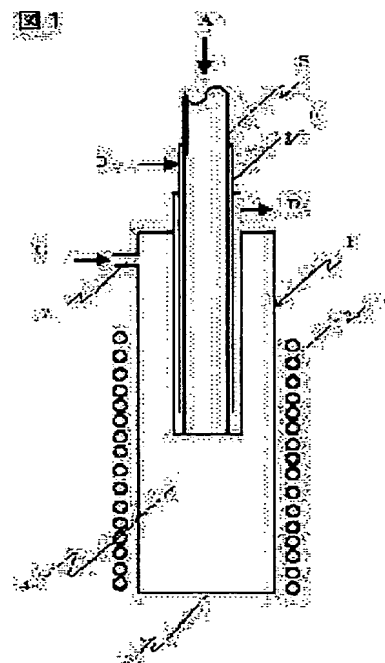
Priority number : 2000139023 Priority date : 11.05.2000 Priority country : JP

(54) REACTOR FOR SILICON PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon production device (reactor) capable of industrially and continuously producing high purity silicon (polycrystalline silicon) without causing any reactor plugging in a silicon production process which involves withdrawing such silicon in a molten state while separating the silicon in a molten state.

SOLUTION: This reactor is a polycrystalline silicon production device provided with: a cylindrical vessel 1 having, at its lower end, an opening 2 to be used as a silicon withdrawal port; a heating means 3 for heating a part of the inner wall of the cylindrical vessel 1, extending from the lower end up to an optional height of the vessel 1, to a temperature higher than the melting point of silicon; a pipe 5 for supplying chlorosilanes, which is an inner pipe having an outer diameter smaller than the inner diameter of the cylindrical vessel 1 and one opening of which is placed in the space encircled by the inner wall part heated to a temperature higher than the silicon melting point, so as to face downward; a first sealing gas supply pipe 7 for supplying a sealing gas to the space formed between the inner wall of the cylindrical vessel 1 and the outer wall of the chlorosilane supply pipe 5; and further if necessary, a hydrogen supply pipe for supplying gaseous hydrogen to the inside of the cylindrical vessel 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-29726

(P2002-29726A)

(43)公開日 平成14年1月29日(2002.1.29)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 1 B 33/02		C 0 1 B 33/02	E 4 G 0 7 2
33/03		33/03	5 F 0 5 1
// H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	H

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-136180(P2001-136180)

(22)出願日 平成13年5月7日(2001.5.7)

(31)優先権主張番号 特願2000-139023(P2000-139023)

(32)優先日 平成12年5月11日(2000.5.11)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000003182
株式会社トクヤマ
山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 若松 智
山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク
ヤマ内

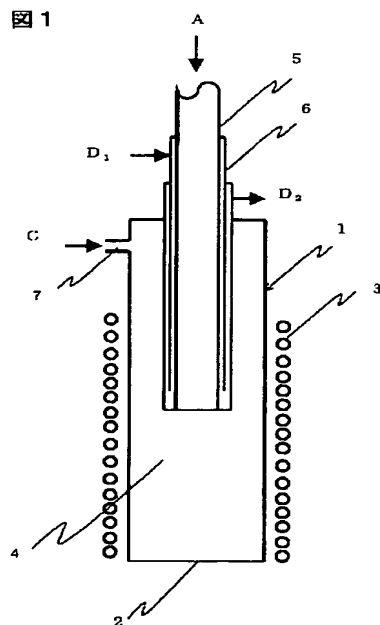
Fターム(参考) 4G072 AA01 BB12 CC03 CC04 CC05
HH07 HH09 JJ01 MM01 RR04
RR11 UU01 UU02
5F051 AA03 CB04 CB12

(54)【発明の名称】 シリコン生成用反応装置

(57)【要約】

【課題】 シリコンを熔融状態で析出しながら熔融状態で
抜出すシリコンの製造方法において、反応器の閉塞が
発生せず、工業的に連続的に、高純度のシリコンを製造
する装置を提供する。

【解決手段】 下端にシリコン取出口となる開口部2を
有する筒状容器1、上記筒状容器の下端から任意の高さ
までの内壁をシリコンの融点以上の温度に加熱する加熱
手段3、上記筒状容器の内径より小さい外径を有する内
管であって、シリコンの融点以上に加熱された内壁によ
り囲まれる空間に該内管の一方の開口を下に向けて設け
ることにより構成されたクロロシラン類供給管5及び上
記筒状容器の内壁とクロロシラン類供給管の外壁とによ
って形成される間隙にシールガスを供給する第1シール
ガス供給管7よりなり、場合により、更に、上記筒状容
器内に水素ガスを供給する水素供給管を具備する多結晶
シリコン製造装置である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 下端にシリコン取出口となる開口部を有する筒状容器、(2) 上記筒状容器の下端から任意の高さまでの内壁をシリコンの融点以上の温度に加熱する加熱手段、(3) 上記筒状容器の内径より小さい外径を有する内管であって、シリコンの融点以上に加熱された内壁により囲まれる空間に該内管の一方の開口を下に向けて設けることにより構成されたクロロシラン類供給管、及び(4) 上記筒状容器の内壁とクロロシラン類供給管の外壁とによって形成される間隙にシールガスを供給する第1シールガス供給管を具備することを特徴とする多結晶シリコン製造装置。

【請求項2】 (5) 上記筒状容器内に水素ガスを供給する水素ガス供給管を更に有する請求項1に記載の装置。

【請求項3】 筒状容器が炭素材料を基材とし、少なくともシリコン熔融液と接触する内壁が窒化ケイ素、窒化ホウ素又は炭化ケイ素で被覆されている、請求項1又は2記載のシリコン製造装置。

【請求項4】 加熱手段が、筒状容器の外周に高周波コイルを設けて形成された請求項1～3のいずれかに記載のシリコン製造装置。

【請求項5】 上記筒状容器の少なくとも下端部を覆い、且つ、該筒状容器の下方に空間を形成する密閉容器を有し、該密閉容器にはガス排出用配管が設けられた請求項1～4のいずれかに記載のシリコン製造装置。

【請求項6】 上記筒状容器の外壁と密閉容器の内壁とによって形成される間隙にシールガスを供給する第2シールガス供給管が設けられた請求項1～5のいずれかに記載のシリコン製造装置。

【請求項7】 クロロシラン類供給管を冷却する冷却手段を備えた請求項1～6のいずれかに記載のシリコン製造装置。

【請求項8】 請求項1～7項のいずれかに記載のシリコン製造装置にクロロシラン類と水素とを供給し、該クロロシラン類からシリコンへの転化率が25%以上となる条件下でシリコンを生成せしめることを特徴とするシリコンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロロシラン類と水素との反応によってシリコンを製造するための新規な装置を提供する。詳しくは、長期間に亘って高速で且つ安定してシリコンを連続的に製造することが可能であり、しかも、工業的に極めて効率的にシリコンを製造することが可能な、シリコン製造装置を提供する。

【0002】

【従来の技術】従来から、半導体或いは太陽光発電用電池の原料として使用されるシリコンを製造する方法は種々知られており、そのうちのいくつかは既に工業的に実施されている。

【0003】例えばその一つはシーメンズ法と呼ばれる方法であり、通電によりシリコンの析出温度に加熱したシリコン棒をベルジャー内部に配置し、ここにトリクロロシラン(SiHCl_3 、以下TCSという)やモノシラン(SiH_4)を、水素等の還元性ガスと共に接触させてシリコンを析出させる方法である。

【0004】この方法は高純度なシリコンが得られることが特徴であり、最も一般的な方法として実施されているが、析出がバッチ式であるため、種となるシリコン棒の設置、シリコン棒の通電加熱、析出、冷却、取り出し、ベルジャーの洗浄、等の極めて煩雑な手順を行わなければならないという問題点がある。

【0005】また別の方法として、流動層による析出方法がある。この方法は流動層を用い、 $100\mu\text{m}$ 程度のシリコン微粒子を析出核として供給しながら、上述のシラン類を供給してシリコン微粒子上にシリコンを析出し、 $1\sim 2\text{mm}$ のシリコン粒として連続的に拔出する方法である。この方法はシリコンを拔出するために反応停止する必要が無く、比較的長期の連続運転が可能であることが特徴である。

【0006】しかしながら、この方法で工業的に実施されている状態においては、析出温度の低いモノシランをシリコン原料として使用しているため、比較的低温域においても該モノシランの熱分解による微粉シリコンの生成や、反応器壁へのシリコンの析出等が起こり易く、反応器の定期的な洗浄または交換が必要となる。また、流動状態にある析出途中のシリコン粒子が長時間に亘って反応器壁と激しく接触して摩擦するために生成シリコンの純度においても問題が残る。

【0007】上述の既存技術の問題を解決するため、特開昭59-121109公報、特開昭54-124896公報、および特開昭56-63813公報などによって、反応器の温度をシリコンの融点以上に加熱しながら、該反応器内に析出原料としてシラン類を供給し、シリコンを析出・熔融せしめてその融液を貯留し、熔融状態または熔融物を冷却固化した状態で、連続的又は断続的に反応器外に拔出する方法が提案されている。

【0008】ところが、特にモノシランを用いる方法においては、比較的低温のガス中でも自己分解して微粉状シリコンを生成しやすい性質をもつため、ガス下流域での閉塞が懸念される。

【0009】また、従来提案されているいずれの方法においても、反応器とシラン類供給管の接続部分またはその周辺部分の部材温度は、熔融温度からシリコンが析出しない温度までの温度勾配をもつ結果、その途中でシリコンが自己分解して析出する温度領域となる箇所が必ず存在し、工業的な実施において析出したシリコンによりかかる部分が閉塞することが懸念される。

【0010】一方、特開平11-314996号公報には、発熱固体と、該発熱固体の下部表面に対向して配置

された高周波コイルと、該コイル面に設けられた少なくとも 1 個のガス吹き出し口とを備えた装置を用い、前記ガス吹き出し口から前記高周波コイルにより誘導加熱された前記発熱固体の下部表面に析出成分を含む原料ガスを吹き付け、前記発熱固体の底部より滴下或いは下降流出させて結晶、例えば、多結晶シリコンの製造を行う装置が開示されている。

【0011】しかしながら、この装置を使用して多結晶シリコンを製造する場合、高周波コイルと発熱固体とが近接しているため、機能を維持するために水冷される高周波コイルが該発熱固体の熱を奪う結果となり、エネルギー効率が低いという問題がある。また、かかる公報には、前記溶融面に隣接する低温域での固体結晶の析出を防止する手段についても開示されているが、かかる装置固有の手段に止まるものである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、シリコンの析出・溶融による連続的製造方法において、シリコンの析出による閉塞が発生せず、工業的に、高純度のシリコンを連続的に製造することができる反応装置の開発が望まれる。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。そして、シリコンの析出・溶融による連続的製造方法において、シリコンの析出温度に加熱された領域でも原料ガスが存在しなければシリコンは当然に析出せず、また、原料ガスが存在する領域が析出温度に達していなければシリコンは実質的に析出しないという原理に基づき、前記課題の解決手段を検討した結果、

①原料ガスを前記シリコンの析出・溶融領域内に直接供給すると共に、該原料供給配管の内壁をシリコンの析出温度未満に冷却すること、

②モノシランに比してシリコンの析出開始温度がシリコンの融点により近いクロロシラン類を使用すること及び

③原料ガス供給口より上部の空間に存在する内壁を原料ガスと接触を断つようにパージガスを供給することによって、反応装置内での固体シリコンの生成を極めて効果的に抑制しながら、溶融状態のシリコンを連続的に取り出すことが可能となることを見出した。

【0014】また、上記シリコンの析出・溶融を筒状の加熱体を加熱し、その内面で行うことにより、高周波コイルの冷却による加熱体への影響を極めて低レベルに抑えることができ、高い熱効率でシリコンを製造することができること、更に、かかる構造において、上記知見に基づき、特定のガスシール構造を採用することにより、長期間に亘り、多結晶シリコンを連続して製造することができ、工業的に極めて有利に多結晶ポリシリコンを製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】即ち、本発明のシリコン製造装置は、

(1) 下端にシリコン取出口となる開口部を有する筒状容器、(2) 上記筒状容器の下端から任意の高さまでの内壁をシリコンの融点以上の温度に加熱する加熱手段、

(3) 上記筒状容器の内径より小さい外径を有する内管であって、シリコンの融点以上に加熱された内壁により囲まれる空間に該内管の一方の開口を下に向けて設けることにより構成されたクロロシラン類供給管、及び

(4) 上記筒状容器の内壁とクロロシラン類供給管の外壁とによって形成される間隙にシールガスを供給する第 1 シールガス供給管、場合により、更に、(5) 上記筒状容器内に水素ガスを供給する水素供給管を具備することを特徴とする多結晶シリコン製造装置である。

【0016】尚、水素供給管は、前記第 1 シールガス供給管から水素を供給する場合は、無くても良い。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明をその代表的な実施態様を示す添付図面に従って説明するが、本発明はこれらの添付図面に一概に限定されるものではない。

【0018】尚、図 1～4 は、本発明の多結晶シリコン製造装置の基本的な態様を示す概略図であり、図 5 及び 6 は、本発明の多結晶シリコン製造装置において使用される筒状容器の代表的な態様を示す断面図である。

【0019】本発明のシリコン製造装置において、筒状容器 1 は、シリコン取出口として、後で詳述するように、その内部で析出・溶解したシリコンが自然流下により容器外に落下し得る開口部 2 を有する構造であればよい。

【0020】従って、筒状容器 1 の断面形状は、円状、多角状等の任意の形状を採ることができる。また、筒状容器 1 は、製作を容易にするために、図 1～図 3 に示すような断面積が各部分で等しい直胴状にすることもできるし、反応ガスの滞在時間を長くしてクロロシラン類のシリコンへの転化率（以下、単に転化率ともいう）を向上させるために、図 4 に示すような断面の一部が他の部分よりも拡大された形状にすることも好適である。

【0021】一方、筒状容器 1 における開口部 2 の開口の仕方も、図 1 に示すように、ストレートに開口した態様でもよいし、下方に向かって徐々に径が減少するように絞り部を形成した態様でもよい。

【0022】また、筒状容器 1 の開口部 2 は、その周縁が水平となるように構成する態様でも問題なくシリコン融液を液滴として滴下し得るが、図 5 に示すように周縁が傾斜するように構成する態様、さらには図 6 に示すように周縁を波状に構成する態様とすることにより、該開口部 2 の周縁より落下するシリコン融液の液滴の粒径をより均一に調整することができるため好ましい。

【0023】さらに、上述した何れの開口部周縁の形状においても、溶融シリコンが落下時の液切れをよくするため、先端部に向かって肉厚が次第に薄くなるエッジ状にすることがより好ましい態様である。

【0024】上記筒状容器1は、1、430℃以上に加熱され、その内部はクロロシラン類やシリコン溶融液に接触するため、これらの温度条件や接触物に対して十分に耐える材質を選択することが長期間の安定したシリコンの製造を行う上で望ましい。

【0025】かかる材質としては、例えば、グラファイト等の炭素材料、炭化ケイ素(SiC)、窒化ケイ素(Si₃N₄)、窒化ホウ素(BN)および窒化アルミ(AlN)等のセラミックス材料の、単独材料または複合材料が挙げられる。

【0026】これらの材料のうち、炭素材料を基材として、少なくともシリコン溶融液と接触する部分を窒化ケイ素または窒化ホウ素または炭化ケイ素で被覆することにより、筒状容器の寿命を著しく増大できるため、工業的連続使用において特に好ましい。このうち窒化ケイ素または窒化ホウ素については、これらの材質がシリコン溶融液に対して濡れ性が悪いいため、筒状容器からの流下および液切れがよく、最も好ましい。

【0027】本発明のシリコン製造装置において、上記筒状容器1には、その下端から任意の高さまでの周壁をシリコンの融点以上の温度に加熱するための加熱手段3が設けられる。上記温度に加熱する幅、すなわち、筒状容器1の下端からの加熱手段3を設ける高さは、筒状容器の大きさや上記加熱温度、さらに、供給されるクロロシラン類の量などを考慮して適宜決定すればよいが、一般に、該加熱手段によってシリコンの融点以上に加熱される筒状容器の範囲が、該筒状容器1の全長に対する下端からの長さが20～90%、好ましくは、30～80%の長さとなるように決定する。

【0028】この加熱手段3は、筒状容器の内壁をシリコンの融点以上、すなわち、1、430℃以上に加熱することができるものであれば、公知の手段が特に制限なく採用される。

【0029】具体的な加熱手段を例示すれば、図1に示すように、外部からのエネルギーにより筒状容器内壁を加熱する手段が挙げられる。より具体的には、高周波による加熱方法、電熱線を用いる加熱手段、赤外線を用いる加熱手段等がある。

【0030】これらの方法のうち、高周波を用いる加熱方法は、高周波を放出する加熱コイルの形状をシンプルにしながら、筒状容器を均質的な温度に加熱することができるため、好適である。

【0031】本発明のシリコン製造装置において、クロロシラン類供給管5は、シリコンの融点以上に加熱された筒状容器1の内壁によって囲まれた空間4にクロロシラン類Aを直接供給するためのものであり、空間4内に下方に向かって開口するように設けられる。

【0032】なお、クロロシラン類供給管5の開口方向を示す「下方」とは、垂直方向のみに限定されず、供給されたクロロシラン類が該開口に再度接触しないように

開口する態様が全て含まれる。しかし、最も好適な態様は、平面に対して垂直方向に該供給管を設ける態様である。

【0033】また、クロロシラン類供給管5より供給されるクロロシラン類は、他のシリコン原料であるモノシランに比べて熱分解温度が高く、シリコンの融点以上に加熱された筒状容器の空間4において管内が加熱されたとしても、著しく分解することはないが、該供給管の熱による劣化を防止し、また、少量ではあるがクロロシラン類が分解するのを防止するため、該供給管を冷却する冷却手段を備えることが好ましい。

【0034】冷却手段の具体的な態様は、特に制限されないが、例えば、図1に示すような、クロロシラン類供給管の内部に水、熱媒油等の冷媒液体をD₁から供給し、D₂より排出するようにした流路を設けて冷却する液体ジャケット方式、図示されていないが、クロロシラン類供給管に二重管以上の多重環ノズルを設け、中心部からクロロシラン類を供給し、外環ノズルから冷却ガスをバージして中心ノズルを冷却する空冷ジャケット方式などが挙げられる。

【0035】クロロシラン類供給管の冷却温度は、供給管を構成する材質が著しく劣化しない程度に冷却されればよく、一般には、供給するクロロシラン類の自己分解温度未満に設定すればよい。600℃以下まで冷却することが好ましい。より好ましくは、具体的には、TCSまたは四塩化ケイ素(SiCl₄、以下STCという)を原料として用いる場合は、好ましくは800℃以下、より好ましくは600℃以下、最も好ましくは500℃以下とすることがよい。

【0036】クロロシラン類供給管5の材質としては、筒状容器1と同様の材質のほか、石英ガラス、鉄およびステンレス鋼等も使用できる。

【0037】本発明のシリコン製造装置のうち、図4に示すように、筒状容器の一部に拡大部を設けた態様においては、上記クロロシラン類供給管の開口部を該拡大部の空間に設けることが好ましい。こうすることによって、加熱された内壁から該開口部を離すことができ、該クロロシラン類供給管でのシリコンの析出を防止するための冷却を一層容易に行うことができる。

【0038】本発明において、第1シールガス供給管7は、クロロシラン類供給管5の開口位置より上部に存在する筒状容器の内壁とクロロシラン類供給管の外壁とによって形成される間隙にシールガスBを供給するために設けられる。すなわち、本発明は、原料として供給されたクロロシラン類が、筒状容器の内壁において、シリコンを析出することはできるが溶融することはできない低温領域と接触して固体シリコンが析出するのを防止するため、シリコンの溶融が起こる高温の空間にクロロシラン類を直接供給する。しかしながら、筒状容器の内壁とクロロシラン類供給管の外壁とによって形成される間隙

には同様の低温領域が存在する。

【0039】そのため、本発明の装置においては、上記間隙にシールガスを供給する第1シールガス供給管7を設けて上記低温領域が存在する間隙にシールガスを満たすことにより、クロロシラン類と水素との混合ガスが侵入して該低温領域で固体シリコンが析出するのを効果的に防止することができる。

【0040】本発明において、第1シールガス供給管7は、クロロシラン類供給管5の開口位置より上部であれば特に制限されないが、加熱手段3が存在しない筒状容器壁面に設けることが好ましい。

【0041】また、第1シールガス供給管7より供給されるシールガスは、シリコンを生成せず、かつクロロシラン類が存在する領域においてシリコンの生成に悪影響を与えないガスが好適である。具体的には、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスや後記の水素等が好適である。

【0042】この場合、シールガスの供給量は、前記温度勾配の存在する空間を常に満たす圧力を保つ程度に供給されていれば十分である。かかる供給量を低減するには、該空間の全体あるいは下部の断面積を小さくするように、筒状容器1の形状、あるいは、クロロシラン類供給管の外壁の形状等を決定すればよい。

【0043】本発明のシリコン製造装置において、クロロシラン類と共に析出反応に供される水素を供給するための水素供給管は、クロロシラン類供給管5と独立して筒状容器1前記空間4に供給し得る位置に開口するものであれば、特に制限されない。

【0044】従って、シリコン製造装置を構成する筒状容器1の構造、大きさ等を勘案して、クロロシラン類との反応を効率よく行うことのできる箇所に適宜設けることが好ましい。具体的には、図1に示すように、前記第1シールガス供給管7にシールガスとして水素Cを供給する態様が好適である。また、筒状容器1の側壁に水素Cを供給するための水素供給管8を取り付ける態様も挙げられる。勿論、上記2つの態様を併用することも可能である。

【0045】本発明の多結晶シリコン製造装置は、上述したように、

①シリコンの析出・溶融を筒状容器の内面で行い、

②該筒状容器内におけるシリコンの溶融域までクロロシラン類の供給管を挿入しそして

③該筒状容器とクロロシラン類の供給管との間隙にシールガスを供給する構造を有する。

【0046】上記①の構成により、シリコンの析出・溶融を行うための加熱面の熱効率が極めて高くすることができ工業的に非常に有利である。

【0047】また、②および③の組合せにより、装置内で、固体シリコンが析出したまま溶融しないで存在するのを完全に防止することができる。

【0048】本発明のシリコン製造装置において、その

他の構造は、特に制限されるものではないが、好適な態様を例示すれば、下記の態様を挙げることができる。例えば、筒状容器1内で発生する排ガスを効率よく回収するために、また、筒状容器1の開口部2より溶融落下するシリコン融液の液滴を外気と触れることなく冷却固化せしめて回収するために、該筒状容器の少なくとも下端開口部を、排ガスの排出管12を接続した密閉容器10によって覆う態様が好ましい。これによって高純度のシリコンを工業的に得ることができる。

【0049】上記密閉容器10の代表的な態様は図3および4に示されている。前記筒状容器1のシリコン出口に当たる開口部2を覆い、シリコン融液が落下し得る冷却空間15を形成すると共に、排ガスを排出するためのガス排出管12を設けて構成されることが好ましい。

【0050】上記密閉容器10は、筒状容器1の開口部2の縁部を突出させる状態で該筒状容器の下端部を覆うように設ければよく、例えば、該開口部近辺の筒状容器の外周で接続してもよい。

【0051】しかしながら、接続箇所から離れた位置の密閉容器の表面において前記固体シリコンが析出する低温領域が存在する可能性が高いため、図3および4に示すように、該開口部を含む高温の領域から離れた筒状容器の上方部の外周で接続するか、あるいは、筒状容器全体を覆うように設けることが好ましい。

【0052】筒状容器1より排出されるガス中に存在するクロロシラン類は、もはやそれ以上のシリコンを析出しない安定的なガス組成にまで近づいており、シリコンを析出したとしてもその量は少ない。

【0053】しかし、密閉容器10においても固体シリコンの析出を可及的に防止するためには、図3および4に示すように、筒状容器の外壁と密閉容器の内壁とによって形成される間隙にシールガスEを供給する第2シールガス供給管11を設ける態様が好適である。

【0054】上記シールガスの種類、供給量等は前記第1シールガス供給管7にシールガスを供給する場合と同様に決定することができる。

【0055】上記態様において、特にシールガスによる効果を十分に発揮させるためには、筒状容器1周囲を流通するシールガスの線速度を、少なくとも0.1 m/s、好ましくは0.5 m/s、最も好ましくは1 m/s以上とすることがよい。

【0056】密閉容器10の材質としては、金属材料、セラミックス材料、ガラス材料等がいずれも好適に使用できるが、工業装置として頑丈でありかつ高純度のシリコンを回収することを両立するために、金属製回収室の内部を、シリコン、テフロン（登録商標）、石英ガラス等でライニングを施すことがより好適である。

【0057】一方、筒状容器1での反応後の排ガスは、密閉容器10に設けられたガス排出管12より取り出される。

【0058】また、筒状容器1より熔融落下した熔融シリコンは、密閉容器10の冷却空間15を落下するうちに、あるいは、落下時に底面に存在する冷却材と接触することにより冷却され、固化したシリコン23として容器下部に蓄積され、取り扱い容易な温度までに冷却される。上記冷却空間を十分長く設定すると粒状化されたシリコンが得られ、該冷却空間が短い場合は、落下の衝撃により塑性変形した固体シリコンが得られる。

【0059】なお、上記冷却を促進するために、冷却ガスHの供給管13を設けることは好適な態様である。また、図には示していないが、密閉容器10の底面に、別途、固体または液体の冷却材を存在させてシリコン融液の液滴をより強力に冷却することも、必要に応じて実施することができる。かかる固体冷却材としてはシリコン、銅、モリブデン等を使用することができ、また、液体の冷却材としては、液体四塩化珪素、液体窒素等を使用することができる。

【0060】また、密閉容器10には、必要に応じて、固化したシリコン1を連続的あるいは断続的に抜き出す取出口17を設けることも可能である。上記取出口の形式は、シリコンが部分的に融着した凝集状態で得られる場合は、密閉容器の下部が取り替えてできる構造を採用することが好ましい。

【0061】また、上記シリコンの冷却をより効果的に実施するために、密閉容器10に冷却装置14を設けることが好ましい。かかる冷却の態様は、例えば、図3および4に示すように、内部に水、熱媒油、アルコール等の冷媒液体をF₁₁からF₁₂、F₂₁からF₂₂、あるいは、F₃₁からF₃₂に流通させる流路を設けて冷却する液体ジャケット方式によることが最も好ましい。

【0062】図3および4に示す態様のように、密閉容器10を筒状体の上部で接合した場合、材質保護のために適宜ジャケット構造にして熱媒油等の冷却媒を流通することもできるし、材質に耐熱性がある場合には熱効果を高めるために断熱材を施して保温することもできる。

【0063】

【効果】以上の説明より理解されるように、本発明の多結晶シリコンの製造装置は、前記多結晶シリコン発泡体の製造方法にも適すると共に、上記以外の形態の多結晶シリコンを含む多結晶シリコンを高速でかつ長期間安定して連続的に製造することが可能である、工業的に極めて有用な装置である。

【0064】

【実施例】以下、本発明を詳細に説明するために実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0065】

【実施例1】

下記に示すように、図3と同様な多結晶シリコン製造装置を構成し、多結晶シリコンを連続して製造した。

【0066】内径25mm、長さが50cmで、下部に開口部2を持つ炭化ケイ素製筒状容器1に、その上部10cmの位置から下端までの周囲に加熱手段3として高周波加熱コイルを設置した。図2に示す通液可能なジャケット構造をもつ、内径10mm、外径17mmのステンレス製のクロロシラン類供給管5を、該筒状容器の上端から15cmの高さまで挿入した。密閉容器10は、内径500mm、長さが3mのステンレス製とした。

【0067】なお、上記筒状容器の下端の周縁は図5に示す形状とした。

【0068】クロロシラン類供給管の冷却ジャケットに通水して、管の内部を50℃以下に維持すると共に、密閉容器10の下部ジャケットにも通水し、筒状容器1上部の水素供給管14、および密閉容器10の上部のシールガス供給管11から水素ガスをそれぞれ5L/min流通させたのち、高周波加熱手段を起動して、筒状容器1を1,500℃に加熱した。容器内の圧力は、ほぼ大気圧であった。

【0069】クロロシラン類供給管5にトリクロロシランを10g/minの速度で供給したところ、約0.6g/minの速度でほぼ均一な粒径を有する粒状のシリコン液滴が自然落下中に観察された。この場合のトリクロロシランの転化率は約30%であった。

【0070】該シリコン融液を、筒状容器の開口部から分離落下させた。この時、筒状容器の下部開口部先端は、十分にシリコンで濡れ、表面はシリコンで覆われていた。

【0071】50時間反応を継続した後、運転を停止して装置内部を開放観察したところ、シリコンによる閉塞は発生していなかった。

【0072】実施例2

図4に示すシリコン製造装置を下記のように構成し、該装置を使用して下記の方法によりシリコンを連続して得た。

【0073】クロロシラン類供給管5の挿入部分および開口部2の内径が25mmで、中央部付近が20cmにわたってその内径が50mmに拡大され、かつテーパ部がそれぞれ5cmの長さで形成されている、全長50cmの炭化ケイ素製筒状容器1に、その上端10cmの位置から下端までの周囲に加熱手段3として高周波加熱コイルを設置した。図2に示す通液可能なジャケット構造をもつ、内径10mm、外径17mmのステンレス製のクロロシラン類供給管5を、該筒状容器1の上端から15cmの高さまで挿入した。密閉容器10は、内径750mm、長さが3mのステンレス製とした。

【0074】なお、上記筒状容器の下端の周縁は図6に示す形状とした。

【0075】クロロシラン類供給管の冷却ジャケットに通水して、管の内部を50℃以下に維持すると共に、密閉容器の下部ジャケットにも通水し、筒状容器上部の水

素供給管14、および密閉容器10の上部のシールガス供給管21から水素ガスをそれぞれ5L/min流通させたのち、高周波加熱手段を起動して、筒状容器1を1,500℃に加熱した。容器内の圧力は、ほぼ大気圧であった。

【0076】クロロシラン類供給管5にトリクロロシランを10g/minの速度で供給したところ、約1g/minの速度ではほぼ均一な粒径を有する粒状のシリコンの液滴が自然落下中に観察された。この場合のトリクロロシランの転化率は約50%であった。

【0077】50時間反応を継続した後、運転を停止して装置内部を開放観察したところ、シリコンによる閉塞は発生していなかった。

【0078】比較例1

原料をトリクロロシランからモノシランにかえ、2g/minの速度で供給するほかは、実施例1と同様の装置および条件で運転を実施した。

【0079】運転開始当初は粒状のシリコンを1.5g/min以上の速度で得ることができたが、冷却回収室内部およびガス排出ライン26に多量のシリコン微粉が堆積し、約5時間で運転継続不能になった。

【0080】比較例2

実施例1の冷却ジャケット構造6を持つ、内径10mm、外径17mmのステンレス製のクロロシラン類供給管5を、該筒状容器の上部から5cmの高さ（シリコンの融点未満の温度を有する内壁によって囲まれる空間）まで挿入した。その他は実施例1と同様の条件で運転を実施した。

【0081】運転開始当初は約0.6g/minの速度で粒状のシリコンを得ることができたが、約15時間後にはトリクロロシランおよびシール水素を供給すること＊

＊が困難になった。

【0082】停止後開放観察したところ、筒状容器1の内部の上部付近がほとんど閉塞していた。閉塞物はシリコンであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のシリコン製造装置について代表的な態様を示す概念図

【図2】 本発明のシリコン製造装置について他の代表的な態様を示す概念図

10 【図3】 本発明のシリコン製造装置について他の代表的な態様を示す概念図

【図4】 本発明のシリコン製造装置について他の代表的な態様を示す概念図

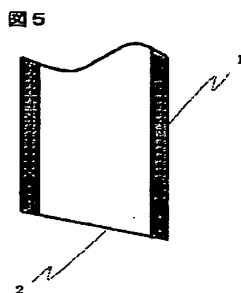
【図5】 本発明のシリコン製造装置について筒状容器下端の周縁の形状を示す概念図

【図6】 本発明のシリコン製造装置について筒状容器下端の周縁の形状を示す概念図

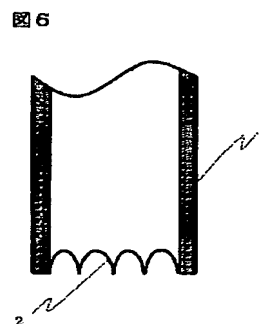
【符号の説明】

- 1 筒状容器
- 3 加熱手段
- 5 クロロシラン類供給管
- 6 冷却手段
- 7 第1シールガス供給管
- 11 第2シールガス供給管
- 8 水素ガス供給管
- 10 密閉容器
- 14 冷却ジャケット
- 12 ガス排出管
- 17 シリコン取出口
- 13 冷却ガス供給管

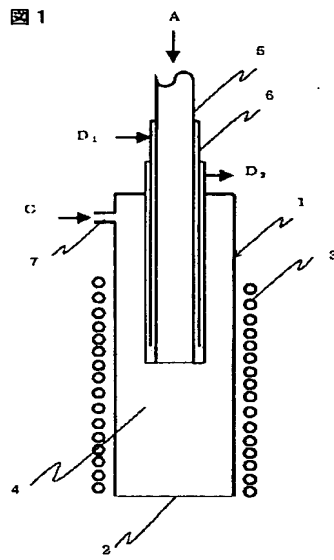
【図5】



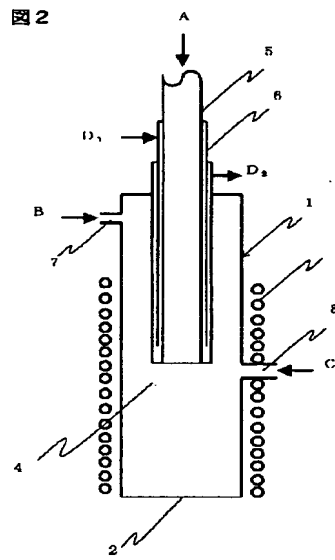
【図6】



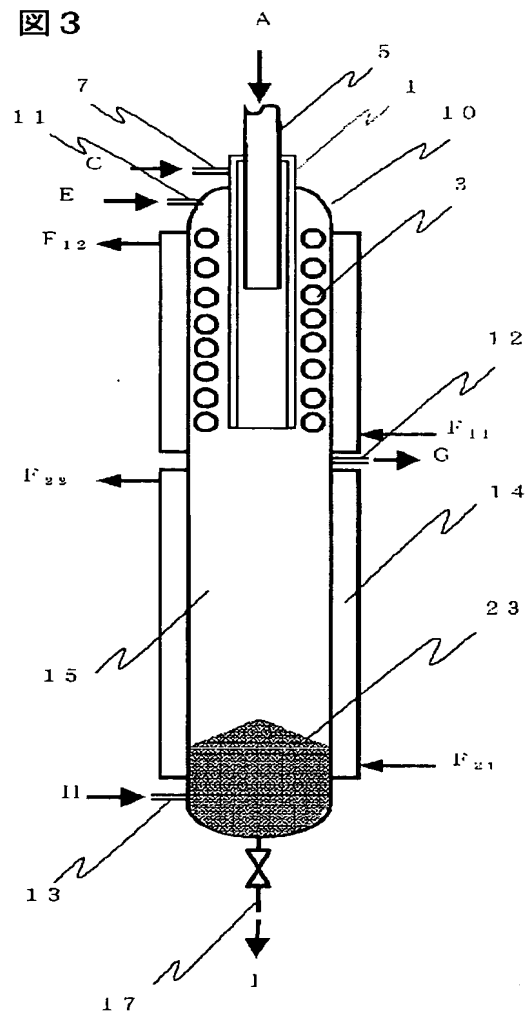
【図1】



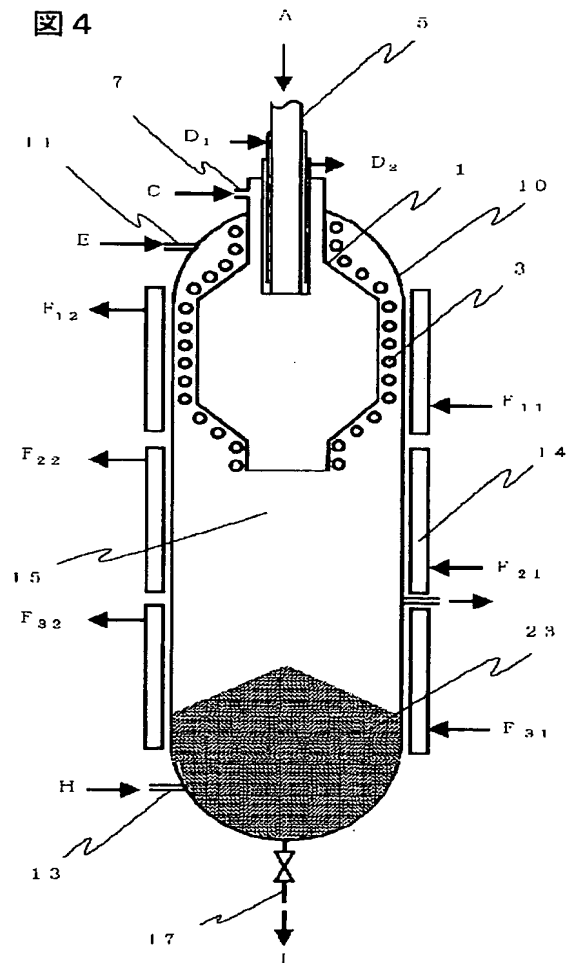
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.